

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-076560

(43)Date of publication of application : 24.03.1998

(51)Int.Cl.

B29C 47/00
C08J 9/12
// B29K101:12
B29K105:04
C08K 3:22
C08K 5:09
C08L101:00

(21)Application number : 09-185268

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 10.07.1997

(72)Inventor : YODA KAORU
ICHIKAWA KOZO
NISHIKAWA SHIGEO
INOUE HARUO
SUEDA KIMIYOSHI
ERIGUCHI MASAO
AMAMIYA HIDEO

(30)Priority

Priority number : 08180761
08180762
08180763

Priority date : 10.07.1996
10.07.1996
10.07.1996

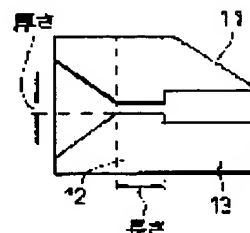
Priority country : JP
JP
JP

(54) THERMOPLASTIC RESIN FOAMED BODY AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a foamed body with fine cell structure for providing more excellent mechanical strength than that of a thermoplastic resin foamed body manufactured by a conventional extrusion foaming method.

SOLUTION: Carbon dioxide and/or nitrogen under supercritical condition are used as a foaming agent and a die has a shear velocity adjusting part 12 which has a function for generating shear velocity of a molten resin compsn. in a range of 102-104sec⁻¹ and thereafter, a flow rate distribution adjusting part 13 which has a function for decreasing the shear velocity. This shear velocity adjusting part has a structure wherein the cross sectional area of a cross section being vertical to the resin flowing direction at the upstream side of a resin flow path is narrowed (the mean cross sectional area is A) and the flow rate distribution adjusting part has a structure contg. a part wherein the same cross section is expanded at the downstream side of the flow path



THIS PAGE BLANK (USPTO)

(the mean cross sectional area B) and B/A is 1.3–20.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3655436

[Date of registration] 11.03.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-76560

(43)公開日 平成10年(1998)3月24日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 47/00			B 2 9 C 47/00	
C 0 8 J 9/12	C E T		C 0 8 J 9/12	C E T
// B 2 9 K 101:12				
105:04				
C 0 8 K 3:22				

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平9-185268	(71)出願人	000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22)出願日	平成9年(1997)7月10日	(72)発明者	依田 肇 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平8-180761	(72)発明者	市川 功三 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
(32)優先日	平8(1996)7月10日	(72)発明者	西川 茂雄 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
(33)優先権主張国	日本(J P)	(74)代理人	弁理士 若林 忠 (外4名)
(31)優先権主張番号	特願平8-180762		
(32)優先日	平8(1996)7月10日		
(33)優先権主張国	日本(J P)		
(31)優先権主張番号	特願平8-180763		
(32)優先日	平8(1996)7月10日		
(33)優先権主張国	日本(J P)		

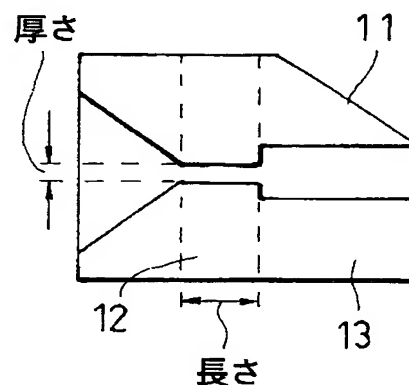
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂発泡体およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 通常の出発発泡方法で製造される熱可塑性樹脂発泡体よりも優れた機械的強度を有するため微細なセル構造を有する発泡体を得ること。

【解決手段】 超臨界状態の二酸化炭素および／または窒素を発泡剤として使用し、ダイスが、 $10^2 \sim 10^4 \text{ s}^{-1}$ の範囲の溶融樹脂組成物の剪断速度を生じさせる機能を有する剪断速度調整部(12)のあと該剪断速度を低下させる機能を有する流速分布調整部(13)を有し、かつこの剪断速度調整部が樹脂の流路の上流側で樹脂の流れる方向に対して垂直な断面の断面積を狭めた部分(平均の断面積A)、流速分布調整部が該流路の下流側で同断面を広げた部分(平均の断面積B)を含む構造であり、且つ、 B/A が1.3~2.0であることを特徴とする押出成形による熱可塑性樹脂発泡体を製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (I) 発泡剤を供給するラインを有する連続可塑化装置内で、 $100 \sim 450^{\circ}\text{C}$ で熱可塑性樹脂を溶融し、超臨界状態の二酸化炭素および／または窒素を、熱可塑性樹脂 100 重量部当たり 0.1～30 重量部添加し、熱可塑性樹脂と超臨界状態の二酸化炭素および／または窒素の相溶状態の熔融樹脂組成物を形成するガス溶解工程、(II) 前記二酸化炭素および／または窒素の臨界圧力以上の圧力を維持したまま該熔融樹脂組成物を、連続可塑化装置先端部で $50 \sim 300^{\circ}\text{C}$ の温度に下げる冷却工程、(III) 連続可塑化装置先端部に接続した該熔融樹脂組成物の最適発泡温度に設定したダイス

(4) から該熔融樹脂組成物を吐出することで、圧力を二酸化炭素および／または窒素の前記臨界圧力以下の圧力に低下することによりセル核を発生させる核生成工程と、(IV) 押出された熱可塑性樹脂発泡体を速やかに、樹脂のガラス転移温度あるいは結晶化温度以下に冷却し発泡体セル径を制御する発泡制御工程からなる熱可塑性樹脂発泡体の製造方法において、工程 (III) におけるダイスが、 $10^2 \sim 10^4 \text{ sec}^{-1}$ の範囲の熔融樹脂組成物に剪断速度（以下単に剪断速度と言う）を生じさせる機能を有する剪断速度調整部（12）のあとに該剪断速度を低下させる機能を有する流速分布調整部（13）を有し、かつこの剪断速度調整部が樹脂の流路の上流側で樹脂の流れる方向に対して垂直な断面の断面積を狭めた部分（平均の断面積 A）、流速分布調整部が該流路の下流側で同断面を広げた部分（平均の断面積 B）を含む構造であり、且つ、 B/A が 1.3～20 であることを特徴とする押出成形による熱可塑性樹脂発泡体の製造方法。

【請求項 2】 該剪断速度調整部の断面積を変化させる機能を有するダイスであることを特徴とする請求項 1 記載の熱可塑性樹脂発泡体の製造方法。

【請求項 3】 剪断速度調整部（12）入口の樹脂圧力が $50 \sim 400 \text{ kg/cm}^2$ であることを特徴とする請求項 1 記載の熱可塑性樹脂発泡体の製造方法。

【請求項 4】 剪断速度調整部（12）の平均断面積 A と得られる熱可塑性樹脂発泡体の断面積 C の比、 C/A が 2～200 であることを特徴とする請求項 1 記載の熱可塑性樹脂発泡体の製造方法。

【請求項 5】 連続可塑化装置がタンデム型押出機である請求項 1 記載の熱可塑性樹脂発泡体の製造方法。

【請求項 6】 連続可塑化装置が 1 台の押出機である請求項 1 記載の熱可塑性樹脂発泡体の製造方法。

【請求項 7】 熱可塑性樹脂 100 重量部に対して、二酸化炭素および／または窒素を 2～20 重量部の割合で溶解させることを特徴とする請求項 1 記載の熱可塑性樹脂発泡体の製造方法。

【請求項 8】 熔融樹脂組成物が、さらに無機微粉末および／または脂肪族カルボン酸誘導体を含むことを特徴

とする請求項 1 記載の熱可塑性樹脂発泡体の製造方法。

【請求項 9】 無機微粉末がタルクであることを特徴とする請求項 8 記載の熱可塑性樹脂発泡体の製造方法。

【請求項 10】 脂肪族カルボン酸誘導体がステアリン酸の誘導体であることを特徴とする請求項 8 記載の熱可塑性樹脂発泡体の製造方法。

【請求項 11】 脂肪族カルボン酸誘導体がステアリン酸亜鉛であることを特徴とする請求項 10 記載の熱可塑性樹脂発泡体の製造方法。

【請求項 12】 剪断速度調整部（12）で、該熔融樹脂組成物が発泡するように剪断をかけることで製造される発泡体の衝撃強度が、剪断速度調整部（12）の無いダイスで製造した発泡体と比較して、アイゾット衝撃強度が 1.2～3 倍である熱可塑性樹脂押出発泡体。

【請求項 13】 剪断速度調整部（12）で、該熔融樹脂組成物が発泡するように剪断をかけることで製造される発泡体の衝撃強度が、不発泡の熱可塑性樹脂の試験片と比較して、アイゾット衝撃強度が 1.2～3 倍である熱可塑性樹脂押出発泡体。

【請求項 14】 平均セル径が $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、平均セル密度が $10^8 \sim 10^{16} \text{ 個/cm}^3$ である請求項 12 または 13 記載の熱可塑性樹脂押出発泡体。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は物性および表面外観の優れた熱可塑性樹脂発泡体に関し、さらに詳細には、発泡剤として二酸化炭素および／または窒素を用いた、高強度で微細な平均セル径と均一な平均セル密度のセルを有する熱可塑性樹脂発泡体の押出成形による製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 熱可塑性樹脂発泡体は、化学発泡剤や物理的発泡剤を用いて製造する方法が知られている。

【0003】 化学発泡法は、一般に原料樹脂と、成形温度で分解してガスを発生する低分子量の有機発泡剤を混合し、該発泡剤の分解温度以上に加熱することにより発泡成形する方法である。この方法は、ガスの発生が分解温度に対してシャープであり、分解温度も発泡助剤等を添加することによって容易に調製できる上に、独立気泡を有する発泡体を得ることができる。

【0004】 しかし、これらの発泡体は、特殊な発泡剤を用いるためコストが高くなることに加えて、発泡体中に残存する発泡剤の分解残留物のために、発泡体の変色、臭気の発生、食品衛生上の問題などを生じる。また、化学発泡剤が原因である成形機の汚れおよびそれに伴う成形不良についても問題となっている。

【0005】 これに対し、物理的発泡法であるガス発泡法は、成形機で樹脂を溶融したところに、ブタン、ペンタン、ジクロロジフロロメタンのような低沸点有機化合物を供給し、混練した後、低圧域に放出することにより

発泡成形する方法である。この方法に用いられる低沸点有機化合物は、樹脂に対して親和性があるため溶解性に優れ、また、保持性にも優れていることから、高倍率発泡体を得ることができるという特徴を持っている。

【0006】しかしながら、これらの発泡剤は、コストが高いことに加え、可燃性や毒性等の危険性を有しており、大気汚染の問題を生じる可能性を持っている。また、ジクロロジフロロメタンをはじめとするフロン系ガスはオゾン層破壊の環境問題から全廃の方向へ進んでいる。

【0007】このような従来法の問題点を解決する為に、クリーンでコストがかからない炭酸ガス、窒素等の不活性ガスを発泡剤とする方法が数多く提案されている。しかしながら、該不活性ガスは樹脂との親和性が低いことから、溶解性に乏しい。このため発泡体は、気泡径が大きく、不均一で、セル密度が小さいため、外観性、機械的強度、断熱性、発泡倍率の点に問題があった。

【0008】これらの問題を解決する技術として、米国特許4473665号公報には、2～25 μ mの径を有する微細なセルを均一に分散させた発泡成形体を得るための製造方法が記載されている。この方法では、まず、加圧下で、不活性ガスを熱可塑性樹脂製シート中に飽和するまで含浸させる。その後、熱可塑性樹脂のガラス転移温度まで熱してから、減圧して、樹脂に含浸しているガスを過飽和状態にして、セル核を生成し、急冷することによって、セルの成長を制御する。または、予め、加圧下で不活性ガスを飽和させた熱可塑性樹脂を加熱溶解して加圧下で賦形したのち、冷却減圧しセル核を生成、冷却してセル径を制御する方法を用いた押出成形および射出成形による製造方法が例示されている。上記の方法によって、微細で多数のセルを有する発泡体を得ることができるが、不活性ガスは、樹脂との親和性が低いことから、樹脂中にガスを完全に含浸させるのに十数時間を要してしまい、工業的に実施するのは実質的に困難である。

【0009】米国特許5158986号公報には、発泡剤として超臨界流体を用い、これを熱可塑性樹脂に含浸させることにより、極めて微細なセル径と大きなセル密度を有する発泡体を得る技術が記載されている。超臨界液体は、液体に近い優れた溶解性と、気体に近い優れた拡散性を有するため樹脂への溶解性が高く、また樹脂中での拡散速度も大きいことから、短時間で発泡剤を樹脂中に含浸させることが可能となる。この公報では、熱可塑性樹脂を押出機によりシート化し、超臨界状態の二酸化炭素で満たされた加圧室に導入し、該シート中に二酸化炭素を含浸した後、大気圧下の発泡室においてヒーターで加熱し発泡させ、発泡体を得る方法と、押出機で樹脂を熔融したところへ超臨界状態の二酸化炭素を含浸させ、シート状に押し出した成形体を加圧室に導入し、そ

の圧力変化によりセル核を生成し、加熱冷却により、セル径、セル密度を制御し、発泡体を得る方法が提案されている。

【0010】しかしながら、いずれの方法も大規模な高圧設備が必要であり、莫大な設備コストを要し、作業効率も悪く、工業化するのは困難である。また前者の方法は、シート状の成形体に直接含浸させるため、二酸化炭素を成形体に完全に浸透させるには長時間を要し、後者の方法は、熔融樹脂中に含浸させるため、前者の方法よりは二酸化炭素の浸透速度は速いが、押出機一台の混練だけで、二酸化炭素の相溶化と多数のセル核の生成を行うことは難しく、微細で多数のセルを有する発泡体を得ることは困難であった。

【0011】本発明者らは、特開平8-11190号公報において、第1押出機とこれに繋がる混合部を有するアダプターにより、熔融した熱可塑性樹脂に発泡剤である不活性ガスを含浸させ、熱可塑性樹脂と不活性ガスの相溶状態を形成するガス溶解工程と、第2押出機により、加圧状態を維持したまま、熔融樹脂の温度を下げる冷却工程と、急激な圧力低下により多数のセル核を発生させる核発生工程と、セル径を制御する発泡制御工程からなることを特徴とする微細で多数のセルを均一に有する熱可塑性樹脂発泡体の発泡押出成形による製造方法を提案した。

【0012】この製造方法では、米国特許4473665号公報や米国特許5158986号公報に記載の製造方法では実質上極めて困難な発泡体の製造を、連続的に行うことが可能である。しかしながら本発明者らのさらなる研究において、当該製造方法では押出加工品の強度付与効果に限界の有ることが確認されてきた。

【0013】優れた強度を有する熱可塑性発泡体はセル径分布及びセル密度等の点で最適なセル構造を有することが必要であり、優れた強度を有する熱可塑性発泡体は最適なセル構造を有する熱可塑性樹脂発泡体を製造することが必須条件となる。

【0014】優れた強度を有する熱可塑性樹脂発泡体は、微細なセル径で、かつ非常に多数のセル数非常に多いセル構造であることが必要であるが、これを得るためにはダイリップの開度を極めて狭くして、熔融樹脂に高剪断をかける必要がある。しかしながらダイリップの開度を極めて狭すると、厚さが薄くなりまた発泡倍率が低くなり目的とする発泡体を得られない。

【0015】反対に、厚さの厚い発泡体を製造するためにダイリップの開度を上げると、熔融樹脂に高剪断をかけることができないので、微細なセル構造の発泡体を得られない。

【0016】また化学発泡剤や低沸点有機化合物を発泡剤として使用する通常押出法を用いた場合は、ダイリップの開度を調整するだけで発泡倍率や発泡シートの厚みの制御が可能である。しかし該発泡方法では超臨

界流体を使用した発泡方法と異なり発泡剤の添加量に限界があるため、多数のセルを発生させ難いことや、ダイリップの開度を大きくすることに伴うセル径の肥大化が回避できず、高強度の発泡体を製造することができない。

【0017】熱可塑性樹脂発泡体のセル径及びセル密度を制御する因子として、セル核生成時及びセル核成長時における温度、粘度、樹脂圧力、熔融樹脂組成物の剪断速度（以下単に剪断速度と言う）、ガス濃度及び熱可塑性樹脂の表面エネルギー等が挙げられる。粘度及び表面エネルギーは、使用する材料に大きく依存し、製造する発泡体の発泡倍率は加工温度及び使用する発泡剤の濃度は大きく依存する。

【0018】つまりこれまでは必要なセル構造を有する熱可塑性樹脂発泡体を得るためには、製品に応じて最適なダイス形状及び成形条件（温度、ガス濃度等）を見つけたし、製品の品質を変更の度にダイスを交換する必要がある。

【0019】また特開平8-11190号公報に開示の方法では、ダイス部分で急激な圧力損失を生じさせて、ダイス内部での剪断速度を大きくとることが必須条件であるため、剪断速度を大きくしすぎると、ダイス内部のスリット部における流速分布が大きくなることで、吐出速度が安定しなくなる傾向にある。このため微細で多数のセルを均一に有する熱可塑性樹脂発泡体を量産する際、樹脂の吐出速度が安定しないので、樹脂の吐出ムラを起こし易く、安定的に表面外観の良好な連続押出発泡体を得ることが困難であった。

【0020】

【発明の解決すべき課題】本発明は、通常の押出発泡方法で製造される熱可塑性樹脂発泡体よりも優れた機械的強度を有した押出発泡体を得ることを目的とする。また本発明は、超臨界流体である超臨界状態の二酸化炭素および／または窒素を発泡剤として使用する押出発泡方法で、優れた強度を発現するために微細なセル構造を有する熱可塑性樹脂発泡体を得ることを目的としてなされたものである。

【0021】さらに本発明は、強度を必要とする構造部材等の用途にも使用可能な、高強度の熱可塑性樹脂発泡体を製造することを目的とするものである。

【0022】

【課題を解決する手段】本発明はダイス（4）出口付近で樹脂を発泡させる際に、ダイス（4）内部に備えた剪断速度調整部（12）により、樹脂圧力及び剪断速度を調整することによって、優れた強度を発現するセル径及びセル密度を自由に制御し得ることを特徴とする熱可塑性樹脂発泡体の製造方法を提供するためになされたものである。

【0023】また本発明は微細で多数のセルを均一に有するセル構造を有し、表面外観の良好な熱可塑性樹脂発

泡体をムラ無く、安定的に押出成形することが可能である熱可塑性樹脂発泡体の製造方法を提供するためになされたものである。

【0024】本発明者らは、熱可塑性樹脂発泡体の製造方法について鋭意研究を重ねた結果、本発明に到達した。即ち本発明は以下の発明及び実施態様を含む。

【0025】（a）（I）発泡剤を供給するラインを有する連続可塑化装置内で、100～450℃で熱可塑性樹脂を熔融し、超臨界状態の二酸化炭素および／または窒素を、熱可塑性樹脂100重量部当たり0.1～30重量部添加し、熱可塑性樹脂と超臨界状態の二酸化炭素および／または窒素の相溶状態の熔融樹脂組成物を形成するガス溶解工程、（II）前記二酸化炭素および／または窒素の臨界圧力以上の圧力を維持したまま該熔融樹脂組成物を、連続可塑化装置先端部50～300℃の温度に下げる冷却工程、（III）連続可塑化装置先端部に接続した該熔融樹脂組成物の最適発泡温度に設定したダイス（4）から該熔融樹脂組成物を吐出することで、圧力を二酸化炭素および／または窒素の前記臨界圧力以下の圧力に低下することによりセル核を発生させる核生成工程と、（IV）押出された熱可塑性樹脂発泡体を速やかに、樹脂のガラス転移温度あるいは結晶化温度以下に冷却し発泡体セル径を制御する発泡制御工程からなる熱可塑性樹脂発泡体の製造方法において、工程（III）におけるダイスが、 $10^2 \sim 10^4 \text{ sec}^{-1}$ の範囲の樹脂の剪断速度を生じさせる機能を有する剪断速度調整部（12）のあとに該剪断速度を低下させる機能を有する流速分布調整部（13）を有し、かつこの剪断速度調整部が樹脂の流路の上流側で樹脂の流れる方向に対して垂直な断面の断面積を狭めた部分（平均の断面積A）、流速分布調整部が該流路の下流側で同断面を広げた部分（平均の断面積B）を含む構造であり、且つ、 B/A が1.3～2.0であることを特徴とする押出成形による熱可塑性樹脂発泡体の製造方法。

【0026】（b）該剪断速度調整部の断面積を変化させる機能を有するダイスであることを特徴とする

（a）記載の熱可塑性樹脂発泡体の製造方法。

【0027】（c）剪断速度調整部（12）入口の樹脂圧力が50～400 kg/cm²であることを特徴とする

（a）記載の熱可塑性樹脂発泡体の製造方法。

【0028】（d）剪断速度調整部（12）の平均断面積Aと得られる熱可塑性樹脂発泡体の断面積Cの比、 C/A が2～200であることを特徴とする（a）記載の熱可塑性樹脂発泡体の製造方法。

【0029】（e）連続可塑化装置がタンデム型押出機である（a）記載の熱可塑性樹脂発泡体の製造方法。

【0030】（f）連続可塑化装置が1台の型押出機である（a）記載の熱可塑性樹脂発泡体の製造方法。

【0031】（g）熱可塑性樹脂100重量部に対して、二酸化炭素および／または窒素を2～20重量部の

割合で溶解させることを特徴とする (a) 記載の熱可塑性樹脂発泡体の製造方法。

【0032】(h) 熔融樹脂組成物が、さらに無機微粉末および／または脂肪族カルボン酸誘導体を含むことを特徴とする (a) 記載の熱可塑性樹脂発泡体の製造方法。

(i) 無機微粉末がタルクであることを特徴とする

(h) 記載の熱可塑性樹脂発泡体の製造方法。

【0033】(k) 脂肪族カルボン酸誘導体がステアリン酸の誘導体であることを特徴とする (h) 記載の熱可塑性樹脂発泡体の製造方法。

【0034】(l) 脂肪族カルボン酸誘導体がステアリン酸亜鉛であることを特徴とする請求項 (k) 記載の熱可塑性樹脂発泡体の製造方法。

【0035】(m) 剪断速度調整部 (12) で、該熔融樹脂組成物が発泡するように剪断をかけることで製造される発泡体の衝撃強度が、剪断速度調整部 (12) の無いダイスで製造した発泡体と比較して、アイソット衝撃強度が 1.2～3 倍である熱可塑性樹脂押出発泡体。

【0036】(n) 剪断速度調整部 (12) で、該熔融樹脂組成物が発泡するように剪断をかけることで製造される発泡体の衝撃強度が、不発泡の熱可塑性樹脂の試験片と比較して、アイソット衝撃強度が 1.2～3 倍である熱可塑性樹脂押出発泡体。

【0037】(o) 平均セル径が 0.01～50 μm であり、平均セル密度が 10⁸～10¹⁶個/cm³である (m) または (n) 記載の熱可塑性樹脂押出発泡体。

【0038】本発明のために設計された装置および方法について図 1 を用いて説明する。

【0039】連続可塑化装置の入り口側を構成する発泡剤を供給するラインを有する第 1 押出機 (1) に樹脂を装入し、加熱熔融しながら超臨界状態の二酸化炭素および／または窒素を導入し、樹脂と発泡剤の相溶状態の熔融樹脂組成物を形成する。

【0040】この後、該熔融樹脂組成物は、連続可塑化装置の出口側を構成する第 2 押出機 (3) へと移送され発泡に最適な温度条件まで徐々に温度を下げていく。このとき第 2 押出機 (3) 先端部までの圧力及び温度条件が、二酸化炭素および／または窒素の臨界圧力以上および臨界温度以上の超臨界状態である必要がある。

【0041】好ましくは第 1 押出機 (1) と第 2 押出機 (3) との連結部 (2) に、混合部を有するアダプターを設けられる。これによって熔融熱可塑性樹脂と二酸化炭素および／または窒素の混合をさらに進行させ、熱可塑性樹脂と二酸化炭素および／または窒素の相溶状態の形成が容易になること、および該アダプターで温度制御することにより熔融状態にある樹脂を、この後の発泡に適した粘度になるよう冷却することが容易となる。

【0042】この混合部を有するアダプターの種類は特に制限は無いが、樹脂の混練および冷却を行うことがで

きるスタティックミキサーを内蔵するアダプターが好適に用いられる。

【0043】しかしながら第 1 押出機 (1) において、十分に該熔融樹脂組成物の相溶状態が形成でき、最適発泡温度まで冷却が可能であれば、連続可塑化装置を第 2 押出機 (3) を用いるタンデム型発泡押出成形機とする必要はなく 1 台の押出機のみでも良い。

【0044】次に該熔融樹脂組成物を最適発泡温度に設定された連続可塑化装置先端部に接続したダイス (4) へと移送し、10²～10⁴ s⁻¹ の範囲の剪断速度を生じさせる剪断速度調整部 (12) にて圧力を低下させて発泡を開始させる。

【0045】ここで一般的にダイス (4) 内部における熔融樹脂 (ニュートン流体) の剪断速度は下記の式 (1) (数 1) または式 (2) (数 2) 等で表される。ダイスが円孔状の場合

【0046】

$$\text{【数 1】 } \gamma = 32Q / \pi D^3 \quad (1)$$

ダイスが平行溝状の場合

【0047】

$$\text{【数 2】 } \gamma = 6Q / TH^2 \quad (2)$$

ここで、 γ 、 Q 、 D 、 T 及び H は、下記の通りである。

γ は、剪断速度 (s⁻¹)

Q は、体積押出量 (cm³/s)

D は、管直径 (cm)

T は、幅 (cm)

H は、厚み (cm)

本発明の明細書における剪断速度とは、上記の剪断速度式によって算出したものである。

【0048】また剪断速度調整部 (12) とは、ダイス (4) 内部において熔融樹脂組成物に最適な剪断速度及び圧力損失を生じさせる部位を意味する。該部位の樹脂の流れ方向に対して垂直な面の断面積の寸法 (幅 T 及び厚み H) を小さくすることで、剪断速度を 10²～10⁴ s⁻¹ の範囲内になるように調整を行う。

【0049】該部位の形状は特に限定されず、平行溝、円孔状などいかなる形状でも構わない。またオリフィスの様に所定の形状を備えた治具を差し替える形式でも構わない。

【0050】またチョークバーのように製造中でも剪断速度調整部 (12) の寸法または形状を変更することのできる、可変型形式であっても構わない。

【0051】またダイス (4) 内部の樹脂圧力、樹脂の流速または発泡体の形状等を感じて、剪断速度調整部 (12) の寸法または形状を自動的に変更することができ自動可変型形式であっても構わない。

【0052】また本明細書では熔融樹脂組成物とは、発泡剤である二酸化炭素および／または窒素と熔融状態にある熱可塑性樹脂とが均一に混合した状態及び前記の均一に混合した状態からセルが生成して樹脂が完全に固化

していない状態をも意味する。

【0053】本発明に用いられる熱可塑性樹脂としては、可塑化する温度が100～450℃の熱可塑性樹脂であれば特に制限無く使用でき、例えばポリスチレン系樹脂、（例えば、ポリスチレン、ブタジエン・スチレン共重合体、アクリロニトリル・スチレン共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体等）、ABS樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン樹脂、エチレン・エチルアクリレート樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリブテン、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド、ポリビニルアルコール、ポリメチルメタクリレート、飽和ポリエステル樹脂（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等）、生分解性ポリエステル樹脂（例えば、ポリ乳酸のようなヒドロキシカルボン酸縮合物、ポリブチレンサクシネートのようなジオールとジカルボン酸の縮合物等）ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、フッ素樹脂、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリアリレート、ポリエーテルエーテルケトン、液晶ポリマー等の1種または2種以上の混合物が挙げられる。これらの熱可塑性樹脂中では、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂が好ましく、特にポリスチレン、ポリプロピレンが好ましい。

【0054】それぞれの熱可塑性樹脂は、加工温度付近で測定するメルトフローインデックスが0.05～60g/10分、好ましくは0.1～40g/10分、さらに好ましくは0.2～20g/10分の程度の範囲にあることが好ましい。

【0055】この場合の測定条件、即ち、測定温度や荷重は樹脂それぞれで規定されているASTMの条件が目安となり、例えばポリプロピレンの場合は、温度230℃、荷重2.16kgf/cm²、ポリスチレンの場合は、温度200℃、荷重5.0kgf/cm²で、その他ASTM D1238に定められた測定条件に従って測定する。

【0056】メルトフローインデックスが上記下限範囲付近以上では、熔融時の樹脂粘度が適当で、押出機の負荷が過大にならず、加工が容易である。また上記上限範囲付近以下であれば、樹脂が発泡時のガス圧に耐えて粘度の保持ができ、破泡を生じないで微小なセルを生成することができる。この目安によって使用する樹脂のメルトインデックスは適宜選択することができる。

【0057】使用する熱可塑性樹脂のメルトフローインデックスの選択は目的によって当業者が適当に選択することができる。例えばポリプロピレンやポリスチレン等のメルトフローインデックスが10～60g/10分のものを使用すれば、高倍率の製品を得易い。またメルトフローインデックスが0.05～10g/10分のものを使用すれば、冷却固化が速いため冷却時間の短縮が可能で、生産性が向上できる。

【0058】本発明に発泡剤として用いられる超臨界状

態の二酸化炭素および／または窒素は、熱可塑性樹脂組成物100重量部に対して、0.1～30重量部、好ましくは0.2～20重量部、さらに好ましくは2～20重量部が使用される。

【0059】発泡剤が0.1重量部以下では微細な平均セル径の発泡体が得られず、また30重量部以上では発泡体表面が水膨れ状になって外観不良になり易く、美麗な表面外観は得難い。

【0060】発泡剤として用いられる超臨界状態の二酸化炭素または窒素は単独で使用できるが、二酸化炭素と窒素を混合して使用しても良い。この場合、その混合比率はモル比で1：9～9：1の範囲であることが好ましい。発泡体に使用する熱可塑性樹脂が、PET、PB T、ポリ乳酸等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド等の場合、発泡剤を二酸化炭素を単独で使用するよりも、二酸化炭素と窒素を併用する方が、セルの微細化、高セル密度化しやすく好ましい。

【0061】連続可塑化装置内で樹脂組成物の溶融物中に発泡剤を混合する方法は特に制限はないが、例えば気体状態の二酸化炭素および／または窒素を気体で加圧状態で注入する方法、液体状態の二酸化炭素および／または窒素をプランジャーポンプ等で注入する方法等があげられる。

【0062】これら二酸化炭素および／または窒素は、溶融樹脂組成物中への溶解性、浸透性、拡散性等の観点から、連続可塑化装置内部で超臨界状態となっている必要がある。

【0063】また本発明では、熱分解により二酸化炭素または窒素を発生する熱分解型発泡剤を発泡を均一にする発泡核剤として二酸化炭素および／または窒素と併用することも可能であり、熱分解型発泡剤としてアゾジカルボンアミド、N,N-ジニトロソペンタテトラミン、アゾビスイソブチロニトリル、クエン酸、重曹等が例示される。熱分解型発泡剤を使用する場合、その使用量は熱可塑性樹脂100重量部に対して0.1～10重量部である。

【0064】本発明に用いる熱可塑性樹脂に、セル径を微細にするために、各種整泡剤の1種又はそれ以上を添加することが可能である。該整泡剤は通常の発泡成形で使用されている公知のものが使用できるが、例えばオルガノポリシロキサンまたは脂肪酸カルボン酸およびその誘導体が好適に用いられる。

【0065】オルガノポリシロキサンとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリメチルヒドロジェンシロキサン、これらオルガノポリシロキサンをエポキシ基含有化合物、アミノ基含有化合物、エステル結合含有化合物等によって変性した変性オルガノポリシロキサン等が挙げられる。なかでも樹脂中への分散性、溶解性、表面外観改良の効果等の観点から、ポリジメチルシロキサ

ンが好ましい。

【0066】変性オルガノポリシロキサンを使用する場合には、過酸化物等のラジカル発生剤を添加することで、樹脂との相溶性を向上することが可能である。

【0067】また脂肪族カルボン酸およびその誘導体としては、脂肪族カルボン酸、酸無水物、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、フルオロアルカンエステルが挙げられる。脂肪族カルボン酸としては、炭素数3～30の脂肪族カルボン酸が好適であり、例えばラウリン酸、ステアリン酸、クロトン酸、オレイン酸、マレイン酸、グルタル酸、モンタン酸等が好適であり、フルオロアルカンエステル基としては、炭素数3～30のアルキル基より誘導されたフルオロアルカン基を有するフルオロアルカンエステル基が好適であり、樹脂中への分散性、溶解性、表面外観改良の効果等の観点から、ステアリン酸、ステアリン酸誘導体、モンタン酸およびモンタン酸の誘導体が好ましく、さらにはステアリン酸のアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩、モンタン酸のフルオロアルカンエステルが好ましく、なかでもステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムおよびモンタン酸のパーフルオロアルカンエステルが特に好ましい。

【0068】これら整泡剤の添加量は熱可塑性樹脂100重量部に対して0.1～10重量部、好ましくは0.2～8重量部さらに好ましくは0.3～5重量部の範囲にあることが好ましい。

【0069】整泡剤の添加量が、0.1重量部以上では発泡体のセル微細化が容易であり、また10重量部以下では、樹脂が発泡時のガス圧に耐えるだけの粘度を保持でき、破泡を生じないで微小なセルを生成することができる。

【0070】また本発明には熱可塑性樹脂組成物の発泡核剤として作用する無機微粉末を使用することが可能である。この例としては、無機微粉末は、タルク、炭酸カルシウム、クレー、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、ガラスビーズ、ガラスパウダー、酸化チタン、カーボンブラック、無水シリカ等があげられ、好ましくはタルク、炭酸カルシウム、酸化チタン、無水シリカであり、特に好ましくはタルクである。その粒径は50 μ m以下が好ましく、さらに好ましくは10 μ m以下、特に好ましくは5 μ m以下である。

【0071】無機微粉末の粒径が50 μ m以下のものを使用すれば、発泡体のセル径が小さくなり、発泡体のアイゾット衝撃強度が向上できる。

【0072】該無機微粉末を添加する場合の添加量は、熱可塑性樹脂100重量部に対して0.01～40重量部、好ましくは0.05～20重量部、さらに好ましくは0.05～10重量部、最も好ましくは0.1～5重量部の範囲にあることが好ましい。

【0073】無機微粉末の添加量が0.01部以上では、強度付与効果が発現しやすく、また40重量部以下

では、発泡体の表面外観が良好であるため好ましい。

【0074】上記樹脂組成物には、本発明の特性を損なわない範囲において、組成物中に例示した無機微粉末、脂肪族カルボン酸およびその誘導体以外にエチレンープロピレンゴム、エチレンーブテンゴム、プロピレンーブテンゴム、スチレンーブタジエンジブロック共重合体の水素添加物、スチレンーブタジエンースチレントリブロック共重合体の水素添加物、スチレンーイソpreneジブロック共重合体の水素添加物、スチレンーイソpreneースチレントリブロック共重合体の水素添加物、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、エチレンーエチルアクリレート共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、ポリブテン等の各種エラストマー、可塑剤、顔料、安定剤、充填剤、金属粉等を目的、用途に応じ適宜使用することが可能である。

【0075】本発明の熱可塑性樹脂発泡体の原料となる熱可塑性樹脂組成物の製造方法については特に制限はなく、通常公知の方法を採用することができる。例えば、熱可塑性樹脂と、必要によりオルガノポリシロキサンや脂肪族カルボン酸のフルオロアルカンエステル等の添加剤を高速攪拌機等で均一混合した後、十分な混練能力のある一軸あるいは多軸の押出機、混合ロール、ニーダー、ブラベンダー等で熔融混練する方法等で製造できる。また熱可塑性樹脂とオルガノポリシロキサンや脂肪族カルボン酸のフルオロアルカンエステル等の添加剤を均一混合した状態で使用することも差し支えない。

【0076】本発明における熱可塑性樹脂組成物および二酸化炭素および／または窒素の相溶状態を形成するガス溶解工程とは、連続可塑化装置の入り口側を構成する第1押出機(1)内で樹脂組成物を加熱熔融したのち、該熔融樹脂組成物中に超臨界状態の二酸化炭素および／または窒素を添加し、均一に混合する工程であり、冷却工程とは、連続可塑化装置の出口側にて熔融状態にある樹脂組成物を冷却し、発泡に適した粘度になる様調整する工程である。

【0077】核生成工程とは、該熔融樹脂組成物を樹脂流路に切断速度調整部(12)を設けたダイス(4)において、圧力を二酸化炭素および／または窒素の臨界圧力以下の圧力に圧力低下することで、二酸化炭素および／または窒素を過飽和状態にし、過飽和状態になった該熔融樹脂組成物に多数のセル核を発生させる工程である。

【0078】発泡制御工程とは発泡シート(10)を速やかに、樹脂のガラス転移温度あるいは結晶化温度以下に冷却して、発生したセルの成長を制御し、微細で多数のセルを均一にする工程である。

【0079】これらのうち少なくともガス溶解工程及び冷却工程は、特開平8-11190号公報記載の特許請求の範囲及び各実施例に記載の方法に準じ、以下の様に

行う。

【0080】熱可塑性樹脂を、ホッパー（6）より連続可塑化装置の入り口側を構成する第1押出機（1）中に供給し、100～450℃に加熱熔融させる。また、二酸化炭素および／または窒素は、ガスポンプ（7）よりプランジャーポンプ（8）に輸送され、そこで昇圧され、圧力制御された二酸化炭素および／または窒素を第1押出機（1）内の熔融樹脂組成物中に供給する。

【0081】このとき、第1押出機（1）内に存在する二酸化炭素および／または窒素の樹脂組成物に対する溶解拡散を大幅に高め、短時間で樹脂組成物中に浸透することを可能とするため、系内を該二酸化炭素および／または窒素の臨界圧力以上および臨界温度以上に維持する。

【0082】また、第1押出機（1）内に供給された二酸化炭素および／または窒素は、該押出機中で昇温昇圧され超臨界状態となるか、あるいは第1押出機（1）に供給される以前に昇温昇圧され、超臨界状態となってから供給される。

【0083】第1押出機（1）内で熔融樹脂組成物と二酸化炭素および／または窒素とがスクリュウ（9）により混練され、熱可塑性樹脂組成物と二酸化炭素および／または窒素の相溶状態を形成させる。

【0084】相溶後、冷却工程において、連続可塑化装置の出口側を構成する第2押出機（3）先端までの温度制御で、熔融状態にある樹脂組成物を50～300℃、好ましくは80～280℃、さらに好ましくは80～180℃で且つ熔融樹脂組成物の可塑化温度以上に冷却し、この後の発泡に適した粘度になるよう調整する。

【0085】本発明の実施態様を図を用いて以下に説明する。図1～5において、（1）は第1押出機、（2）は連結部、（3）は第2押出機、（4）はダイス、

（5）は冷却装置、（6）はホッパー、（7）はガスポンプ、（8）はプランジャーポンプ、（9）はスクリュウ、（10）は発泡シート、（11）はダイス、（12）は剪断速度調整部、（13）は流速分布調整部である。

【0086】図1において、ガス溶解工程において、熱可塑性樹脂100重量部を、ホッパー（6）より連続可塑化装置の入り口側を構成する第1押出機（1）中に供給し、加熱熔融させる。また、二酸化炭素および／または窒素は、ガスポンプ（7）よりプランジャーポンプ

（8）に輸送され、そこで昇圧され、圧力制御された二酸化炭素および／または窒素0.1～30重量部が第1押出機（1）内の熔融樹脂組成物中に供給され、ガス溶解工程を行う。このとき、第1押出機（1）内に存在する二酸化炭素および／または窒素が、樹脂組成物に対する溶解拡散を大幅に高め、短時間で樹脂組成物中に浸透することを可能とするため、系内は該二酸化炭素および／または窒素の臨界圧力以上および臨界温度以上に維持

されている必要がある。例えば、二酸化炭素の場合、臨界圧力は75.3kg/cm²、臨界温度は31.35℃であり、また窒素の場合、臨界圧力は33.5kg/cm²、臨界温度は-147.0℃であり、第1押出機（1）内は、圧力が75～400kg/cm²、好ましくは100～300kg/cm²の範囲、温度は100～450℃、好ましくは110～280℃の範囲が好ましい。

【0087】また、第1押出機（1）内に供給された二酸化炭素および／または窒素は、昇温昇圧され超臨界状態となるか、あるいは第1押出機（1）に供給される以前に昇温昇圧され、超臨界状態となってから供給されても構わない。

【0088】第1押出機（1）内で熔融樹脂組成物と二酸化炭素および／または窒素とがスクリュウ（9）により混練され、熱可塑性樹脂組成物と二酸化炭素および／または窒素の相溶状態を形成させる。相溶後冷却工程において、熱可塑性樹脂に対する二酸化炭素および／または窒素の溶解性を高めるため、熔融樹脂組成物を連続可塑化装置の出口側を構成する第2押出機（3）へと送入し、臨界圧力以上を維持したまま発泡に適した温度まで下げていく。

【0089】このときの温度は、50～300℃、好ましくは80～280℃、さらに好ましくは80～180℃で且つ熔融樹脂組成物の可塑化温度以上の温度を保って冷却し、この後の発泡に適した粘度になる様に温度を調整する。

【0090】この第2押出機（3）を用いた冷却工程は、セルに適した温度条件に無理なく近づけるための工程である。この工程で十分に冷却することにより、連続的かつ安定的に、本発明の熱可塑性樹脂発泡体の製造が可能となる。ただし連続可塑化装置として第1押出機

（1）だけで該熔融樹脂組成物を発泡に適した温度まで十分に冷却可能な装置を使用する場合は、連続可塑化装置の出口側として第2押出機（3）を連結する必要はなく単一の押出機で発泡体を製造することも可能である。

【0091】また該熔融樹脂組成物の二酸化炭素および／または窒素の溶解状態を向上させるために、第1押出機（1）と第2押出機（3）の連結部（2）にスタティックミキサー等の混練部を接続しておくことより好ましい。

【0092】次に熔融樹脂組成物を最適発泡温度に設定した連続可塑化装置の出口側に接続したダイス（4）へと移送し、剪断速度調整部（12）で10²～10⁴sec⁻¹の範囲の剪断速度を生じさせる最適な形状および寸法の治具を設置し、剪断をかけ発泡を開始させる。ダイス出口での急激な圧力低下を生じさせることなく、剪断速度調整部（12）制御された条件で圧力低下させて二酸化炭素および／または窒素を過飽和状態にする。

【0093】過飽和状態になった熔融樹脂組成物は、熱的不安定状態になり多数のセルを発生する。一般的にガ

スが含まれている樹脂のガラス転移温度は、ガスの含浸量に比例して低下することが知られているが、ダイス

(4) 内の温度は、ガスが含浸した樹脂のガラス転移温度以上であることが好ましい。

【0094】さらにこの時剪断速度調整部(12)入り口での樹脂組成物の圧力は、 $50 \sim 400 \text{ kg/cm}^2$ とし、剪断速度調整部(12)出口での該圧力は発泡剤の臨界圧力以上で約 $30 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 内が好ましい。

【0095】例えば熱可塑性樹脂がスチレン系樹脂で、発泡剤として二酸化炭素が3~12重量部溶解している場合は、剪断速度調整部(12)入り口での樹脂組成物の圧力が $50 \sim 400 \text{ kg/cm}^2$ 、剪断速度調整部(12)出口での該圧力が $75 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$ の範囲が好ましい。

【0096】剪断速度調整部(12)の形状には特に制限はないが、剪断速度調整部(12)通過後に該熔融樹脂組成物がダイス(4)内部で発泡をする形状である必要があり、流路を狭めた平行溝、円孔等が適当であり、これらの平行溝、円孔は1つでもまた2つ以上の複数であっても構わない。

【0097】ダイス内部で、樹脂の流路の上流側で樹脂の流れる方向に対して垂直な断面の断面積を狭めた部分(剪断速度調整部)のあと、下流側で同断面を広げた部分(流速分布調整部)を含む構造になっている必要がある。

【0098】剪断速度調整部(12)または流速分布調整部(13)はそれぞれ一定の断面積で良いが、それぞれの流路の断面積が流路の途中で例えば傾斜があっても良く、流速分布調整部(13)の最小の部分の断面積が剪断速度調整部(12)の最大の断面積よりも大きいことが必要である。

【0099】剪断速度調整部(12)の断面積A及び流速分布調整部(13)の断面積Bは各部それぞれの平均断面積を示す。

【0100】次に剪断速度調整部(12)の断面積Aに対する面積比 B/A が、 $1.3 \sim 20$ の範囲、さらに好ましくは $1.5 \sim 20$ の範囲内にある断面積Bを有する流速分布調整部(13)を通過させることで剪断速度を低下させ、幅方向の流速分布を小さくする。

【0101】流速分布調整部(13)出口の温度は、 $50 \sim 300^\circ\text{C}$ 、好ましくは $80 \sim 180^\circ\text{C}$ で且つ熔融樹脂組成物の可塑化温度以上の温度を保つ。

【0102】熱可塑性樹脂がスチレン系樹脂で、発泡剤として二酸化炭素が3~12重量部溶解している場合は、流速分布調整部(13)内での樹脂圧力は $1 \sim 75 \text{ kg/cm}^2$ の範囲が好ましい。また発泡時の樹脂温度は、 $80 \sim 150^\circ\text{C}$ であることが好ましく、更に好ましくは、 $100 \sim 130^\circ\text{C}$ が好ましい。

【0103】発泡を開始した該熔融樹脂組成物は、剪断

速度調整部(12)を通過した後さらに流速分布調整部(13)を通過させる。ガスの気化に伴い温度が低下し固化を開始した発泡体はダイス(4)出口より押し出される。

【0104】流速分布調整部(13)の断面形状で得られる発泡体の形状がきまるので、目的とする発泡体によって例えば平行溝、円孔状、四角形状、中空状などが選択される。これ等は所定の形状を備えた治具を使用するのが一般的であるが、チョークバーのように製造中でも流速分布調整部(13)の寸法または形状を変更することのできる、可変型形式であっても構わない。

【0105】得られる熱可塑性樹脂発泡体の寸法は、剪断速度調整部(12)断面積Aと熱可塑性樹脂発泡体の断面積Cの比 C/A が $2 \sim 200$ の範囲内に入るようにする。また C/A は、 $3 \sim 180$ が好ましく、更に好ましくは $5 \sim 150$ が好ましい。

【0106】次に発泡制御工程として冷却装置(5)を通して、この発泡シート(10)を速やかに樹脂のガラス転移温度あるいは結晶化温度以下に冷却して、発生したセルの成長を制御し、微細で多数のセルを均一に有する熱可塑性樹脂発泡体を吐出ムラ無く安定的に製造する。

【0107】また本発明においては、ガス溶解工程、冷却工程が終了するまでは、常に発泡剤の臨界圧力以上の圧力を維持し、熔融樹脂組成物が樹脂とガスに分離してしまうことのないようにする必要がある。一旦樹脂とガスが分離した後には、再度系内圧力を上昇しても、樹脂とガスの相溶状態にはならないため、セルの微細化が不可能になる。

【0108】この方法で得られる熱可塑性樹脂発泡体の製品形状は、シート状、丸棒状、板状、角材状、パイプ状等、特に限定されない。

【0109】得られる熱可塑性樹脂発泡体のセルの平均径は $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、平均セル密度が $10^8 \sim 10^{16}$ 個/ cm^3 である、好ましくは $10^8 \sim 10^{14}$ 個/ cm^3 、さらに好ましくは $10^8 \sim 10^{12}$ 個/ cm^3 であることが好ましい。

【0110】本発明の方法では、発泡剤である二酸化炭素および/または窒素を連続可塑化装置の入り口側を構成する第1押出機(1)中の熔融樹脂に供給、十分に混練したのち、熱可塑性樹脂と二酸化炭素および/または窒素の相溶状態を形成するガス溶解工程と、連続可塑化装置の出口側において超臨界状態を維持したまま、熔融樹脂の温度を下げる冷却工程と、急激な圧力低下により多数のセル核を発生させる核生成工程と、セル径を制御する発泡制御工程からなる、熱可塑性樹脂発泡体の製造方法において、ダイス(4)内部の樹脂流路に設けた剪断速度調整部(12)において、発泡させる際に、剪断速度調整部(12)により、制御された圧力低下に必要

な $10^2 \sim 10^4 \text{ sec}^{-1}$ の範囲の剪断速度及び樹脂圧力を生じさせること、また該剪断速度調整部(12)の後に、剪断速度を低下させ発泡を開始した溶融体の流速分布を低減するのに必要な流速分布調整部(13)を備えることで、優れた強度を発現するセル径及びセル密度を自由に制御することが可能となり、微細で多数のセルを均一に有する表面外観良好な熱可塑性樹脂発泡体を吐出ムラ無く、安定的に押出成形することが可能となる。

【0111】以下実施例にて本発明を説明するが、本発明の内容はこれに限定されるものではない。

【0112】図1は、本発明の熱可塑性樹脂発泡体の製造方法の一例である。図2は、本発明の熱可塑性樹脂発泡体の製造方法に使用される、樹脂流路に剪断速度調整部(12)および流速分布調整部(13)を有するダイス(4)の一例である。図3は、本発明の熱可塑性樹脂発泡体の製造方法に使用される、樹脂流路に剪断速度調整部(12)および流速分布調整部(13)を有するダイス(4)の一例である。図4は、比較例1および2で使用される樹脂流路に流速分布調整部(13)のないダイスの一例である。図5は、比較例5で使用される樹脂流路に剪断速度調整部(12)のないダイスの一例である。

【0113】本発明の熱可塑性樹脂発泡体の製造方法により、ダイス(4)出口付近で発泡させる際に、剪断速度調整部(12)および流速分布調整部(13)により、樹脂圧力及び剪断速度を調整することによって、製造する発泡体の原料樹脂の材料変更に応じてダイス(4)交換をする必要がなく、さらに同一材料においても発泡倍率を変えずにセル径およびセル密度を自由に制御することが可能であり、また吐出ムラの無い安定的な押出成形が可能になる。

【0114】

【実施例】なお、実施例および比較例に記した物性評価は次の方法にしたがって実施した。

【0115】1) 表面外観

発泡体の表面を目視で観察し、表面が一様に均一な場合を○、水膨れ状の膨れがある等○以外の場合を×とした。

【0116】2) 平均セル径

走査型電子顕微鏡により撮影した発泡体断面の写真を画像処理し、求めたセルの円相当径をセルの平均径とした。

【0117】3) 平均セル密度

連続的に熱可塑性樹脂発泡体を製造し、30分毎にサンプルを3点取得した。3点のサンプルの断面の写真を、走査型電子顕微鏡により撮影し、写真を画像処理して $500 \mu\text{m}$ 四方の中にあるセル数から 1 cm^2 当たりのセル数を算出し、それを2分の3乗した値をセル密度とし、3点の平均を平均セル密度とした。

【0118】4) セルの均一性

走査型電子顕微鏡により撮影した発泡体断面の写真($500 \mu\text{m}$ 四方)中の最大のセルの径が、平均セル径の1.5倍以下の場合で、且つ測定した各3点のセル密度が3点の平均セル密度の $2/3 \sim 1.5$ 倍以内の場合を◎、同様に最大のセルの径が、平均セル径の2倍以下の場合で、且つ測定した各3点のセル密度が平均セル密度の $1/2 \sim 2$ 倍以内の場合を○、○の範囲を越えたものを×とした。

【0119】5) 吐出安定性

連続的に熱可塑性樹脂発泡体を製造し、30分毎にサンプルを3回発泡体の厚み及び幅を測定し、平均厚みと平均幅を測定した。測定値全部が、平均値 $\pm 20\%$ の範囲内である場合を◎、範囲を超えるものがある場合を×とした。

【0120】6) 発泡倍率

$30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ に切削した熱可塑性樹脂発泡体の密度を電子密度計を用いて密度を測定し、原料樹脂の密度に対する割合を算出し発泡倍率とした。

【0121】7) アイゾット衝撃強度

実施例および比較例で成形した発泡体を切削加工し、JIS K7110に準拠し、幅 2 cm の発泡シートそれぞれの厚さに応じ2.5~4mmの2号Aノッチ入りアイゾット衝撃試験片を作製、アイゾット衝撃試験を行い、同一形状の未発泡試験片に対する強度比を測定した。なお強度の対比となる厚さ4mmのポリスチレン及びABSの未発泡試験片のアイゾット衝撃強度は、トーポレックス555-57(三井東圧化学(株)製)が 1.40 kg-cm/cm^2 、トーポレックス525-51(三井東圧化学(株)製)が 1.23 kg-cm/cm^2 、トーポレックス575-57(三井東圧化学(株)製)が 1.46 kg-cm/cm^2 、サンタックET-70(三井東圧化学(株)製)が 10.2 kg-cm/cm^2 であった。

【0122】実施例1

平行溝型の形状を備えた交換可能なスリットである、厚み 0.2 mm 、幅 600 mm の剪断速度調整部(12)(断面積: 120 mm^2)の後に、厚み 2.0 mm 、幅 720 mm の流速分布調整部(13)(断面積: 1440 mm^2)(剪断速度調整部、流速分布調整部ともそれぞれの部位内で断面積の変化がないので平均の断面積と断面積が等しい。以下平均の断面積と断面積は等しい場合は単に断面積と記載する)を備えた発泡押出ダイス(4)を用いた発泡押出成形の実施例について、以下に説明する。この時の断面積比(B/A)は1.2である。

【0123】メルトフローインデックス(温度 200°C 、荷重 5 kg で測定、以下同様)が $2.6 \text{ g}/10 \text{ 分}$ であるポリスチレン樹脂(三井東圧化学(株)製 トーポレックス555-57)のペレットをホッパー(6)より第1押出機(1)(口径 50 mm 、 $L/D=30$)に供給し、シリンダー設定温度 220°C で加熱溶融させた。また、発泡剤である二酸化炭素をプランジャーポン

ブ(8)にて 180 kg/cm^2 に昇圧し、完全に溶解した該樹脂100重量部に対して、二酸化炭素を10重量部の割合で装入し熔融樹脂に溶解させた。十分に熔融樹脂と二酸化炭素を混練溶解させ、続いて第2押出機(3)(口径65mm、 $L/D=30$)へと送入し、徐々に温度を下げていった。このとき、第2押出機(3)先端の設定温度を 115°C とした。続いて該熔融樹脂組成物を 110°C に設定したダイス(4)へと送入し、剪断速度調整部(12)にて、高剪断をかけた。剪断速度調整部出口での剪断速度は $1.4 \times 10^3\text{ sec}^{-1}$ であり、剪断速度調整部(12)入口での熔融樹脂組成物の圧力は 260 kg/cm^2 、断速度調整部(12)出口での圧力は 100 kg/cm^2 であり、その後熔融樹脂組成物の圧力が 75 kg/cm^2 以下となった時点で発泡を開始した。次に流速分布調整部(13)を通過することにより、剪断速度を低下させた後、冷却装置(5)を通してシート状に押しだした。この時、吐出速度は約 1.0 cm/sec 、吐出量は 20 kg/h で、吐出ムラが無く、安定していた。

【0124】得られたポリスチレン樹脂発泡シート(10)は、厚みが4mm、幅が800mmであり、発泡倍率は約6倍(密度が 0.17 g/cm^3)であり、剪断速度調整部の断面積Aと発泡シートの断面積Cの比(C/A)は26.7であった。

【0125】発泡体の評価の結果を表1に示す。アイゾット衝撃強度が向上し、表面外観良好、微細な平均セル径で均一な平均セル密度のセルを有する発泡体を安定的に製造できた。

【0126】実施例2

平行溝型の形状を備えた交換可能なスリットである、厚み0.4mm、幅600mmの剪断速度調整部(12)(断面積： 240 mm^2)の後に、厚み1.8mm、幅700mmの流速分布調整部(13)(断面積： 1260 mm^2)を備えた発泡押出ダイス(4)を用いた発泡押出成形の実施例について、以下に説明する。この時の断面積比(B/A)は、5.25である。

【0127】メルトフローインデックスが 2.6 g/10分 であるポリスチレン樹脂(三井東圧化学(株)製トーポレックス555-57)のペレットをホッパー(6)より第1押出機(1)(口径50mm、 $L/D=30$)に供給し、シリンダー設定温度 220°C で加熱溶解させた。また、発泡剤である二酸化炭素をプランジャーポンプ(8)にて 180 kg/cm^2 に昇圧し、完全に溶解した該樹脂100重量部に対して、二酸化炭素を10重量部の割合で装入した。熔融樹脂と二酸化炭素を十分に混練溶解させ、続いて第2押出機(3)(口径65mm、 $L/D=30$)へと送入し、徐々に温度を下げていった。このとき、第2押出機(3)先端の設定温度を 110°C とした。続いて該熔融樹脂組成物を 105°C に設定したダイス(4)へと送入し、剪断速度調整部

(12)にて、高剪断をかけた。剪断速度調整部出口での剪断速度は $3.5 \times 10^2\text{ sec}^{-1}$ であり、剪断速度調整部(12)入口での熔融樹脂組成物の圧力は 260 kg/cm^2 、断速度調整部(12)出口での圧力は 100 kg/cm^2 であり、その後樹脂組成物の圧力が 75 kg/cm^2 以下となった時点で発泡を開始した。次に流速分布調整部(13)を通過することにより、剪断速度を低下させた後、冷却装置(5)を通してシート状に押しだした。この時、吐出速度は約 1.0 cm/sec 、吐出量は 20 kg/h で、吐出ムラが無く、安定していた。

【0128】得られたポリスチレン樹脂発泡シート(10)は、厚みが3.5mm、幅が750mmであり、発泡倍率は約5倍(密度が 0.20 g/cm^3)であり、剪断速度調整部の断面積Aと発泡シートの断面積Cの比(C/A)は10.9であった。

【0129】発泡体の評価の結果を表1に示す。アイゾット衝撃強度が向上し、表面外観良好、微細な平均セル径で均一な平均セル密度のセルを有する発泡体を安定的に製造できた。

【0130】実施例3

平行溝型の形状を備えた交換可能なスリットである、厚み0.7mm、幅600mmの剪断速度調整部(12)(断面積： 420 mm^2)の後に、厚み1.8mm、幅650mmの流速分布調整部(13)(断面積： 1170 mm^2)を備えた発泡押出ダイス(4)を用いた発泡押出成形の実施例について、以下に説明する。この時の開口断面積比(B/A)は、2.8である。

【0131】メルトフローインデックスが 2.6 g/10分 であるポリスチレン樹脂(三井東圧化学(株)製トーポレックス555-57)のペレットをホッパー(6)より第1押出機(1)(口径50mm、 $L/D=30$)に供給し、シリンダー設定温度 220°C で加熱溶解させた。また、発泡剤である二酸化炭素をプランジャーポンプ(8)にて 180 kg/cm^2 に昇圧し、完全に溶解した該樹脂100重量部に対して、二酸化炭素を10重量部の割合で装入した。熔融樹脂と二酸化炭素を十分に混練溶解させ、続いて第2押出機(3)(口径65mm、 $L/D=30$)へと送入し、徐々に温度を下げていった。このとき、第2押出機(3)先端の設定温度を 105°C とした。続いて熔融樹脂組成物を 100°C に設定したダイス(4)へと送入し、剪断速度調整部(12)にて、高剪断をかけた。剪断速度調整部出口での剪断速度は $1.1 \times 10^2\text{ sec}^{-1}$ であり、剪断速度調整部(12)入口での熔融樹脂組成物の圧力は 260 kg/cm^2 、断速度調整部(12)出口での圧力は 100 kg/cm^2 であり、その後樹脂圧力が 75 kg/cm^2 以下となった時点で発泡を開始した。次に流速分布調整部(13)を通過することにより、剪断速度を低下させた後、冷却装置(5)を通してシート状に押しだした。

この時、吐出速度は約 1.0 cm/sec 、吐出量は 20 kg/h で、吐出ムラも無く、安定していた。

【0132】得られたポリスチレン樹脂発泡シート（10）は、厚みが 2.5 mm 、幅が 700 mm であり、発泡倍率は約3倍（密度が 0.33 g/cm^3 ）であり、剪断速度調整部の断面積Aと発泡シートの断面積Cの比（ C/A ）は4.2であった。

【0133】発泡体の評価の結果を表1に示す。アイゾット衝撃強度が向上し、表面外観良好、微細な平均セル径で均一な平均セル密度のセルを有する発泡体を安定的に製造できた。

【0134】実施例4

平行溝型の形状を備えた交換可能なスリットである、厚み 0.2 mm 、幅 600 mm の剪断速度調整部（12）（断面積： 120 mm^2 ）の後に、厚み 2.0 mm 、幅 720 mm の流速分布調整部（13）（断面積： 1440 mm^2 ）を備えた発泡押出ダイス（4）を用いた発泡押出成形の実施例について、以下に説明する。この時の断面積比（ B/A ）は、1.2である。

【0135】メルトフローインデックスが 0.8 g/10分 であるABS樹脂（三井東圧化学（株）製 サンタックET-70）のペレットをホッパー（6）より第1押出機（1）（口径 50 mm 、 $L/D=30$ ）に供給し、シリンダー設定温度 220°C で加熱溶解させた。また、発泡剤である二酸化炭素をプランジャーポンプ（8）にて 180 kg/cm^2 に昇圧し、完全に溶解した該樹脂組成物100重量部に対して、二酸化炭素を10重量部の割合で溶解させた。十分に溶解樹脂と二酸化炭素を混練溶解させ、続いて第2押出機（3）（口径 65 mm 、 $L/D=30$ ）へと送入し、徐々に温度を下げた。このとき、第2押出機（3）先端の設定温度を 115°C とした。続いて溶解樹脂組成物を 110°C に設定したダイス（4）へと送入し、剪断速度調整部（12）にて、高剪断をかけた。剪断速度調整部出口での剪断速度は $1.4 \times 10^3\text{ sec}^{-1}$ であり、剪断速度調整部（12）入口での溶解樹脂組成物の圧力は 280 kg/cm^2 、断速度調整部（12）出口での圧力は 100 kg/cm^2 であり、その後樹脂圧力が 75 kg/cm^2 以下となった時点で発泡を開始した。次に流速分布調整部（13）を通過することにより、剪断速度を低下させた後、冷却装置（5）を通してシート状に押し出した。この時、吐出速度は約 1.0 cm/sec 、吐出量は 20 kg/h で、吐出ムラも無く、安定していた。

【0136】得られたABS樹脂発泡シート（10）は、厚みが 4 mm 、幅が 800 mm であり、発泡倍率は約6倍（密度が 0.17 g/cm^3 ）であり、剪断速度調整部の断面積Aと発泡シートの断面積Cの比（ C/A ）は26.7であった。

【0137】発泡体の評価の結果を表1に示す。アイゾット衝撃強度が向上し、表面外観良好、微細な平均セル

径で均一な平均セル密度のセルを有する発泡体を安定的に製造できた。

【0138】比較例1

流速分布調整部（13）を除いた以外は実施例1に従い、発泡押出成形を行った。 110°C に設定したダイス（4）内の剪断速度調整部（12）にて高剪断をかけ、発泡させた。この時の剪断速度は、 $1.4 \times 10^3\text{ sec}^{-1}$ で、剪断速度調整部（12）入口での溶解樹脂組成物の圧力は 160 kg/cm^2 であった。続いて冷却装置（5）を通してシート状に押し出した。この時吐出速度は $0.7 \sim 3.5\text{ cm/sec}$ で、短期的に吐出ムラが生じた。吐出量は 20 kg/h であった。得られたポリスチレン樹脂発泡シート（10）の発泡倍率は約6倍（密度が 0.17 g/cm^3 ）であった。

【0139】発泡体の評価の結果を表1に示す。吐出ムラにより、発泡シート（10）の厚みは $2 \sim 5\text{ mm}$ 、幅は $770 \sim 820\text{ mm}$ で不均一であった。外観についても白色で光沢はあるが、吐出ムラに起因する皺が発生し、表面状態の悪い発泡シート（10）であった。得られたシートの厚みが不均一のため、アイゾット衝撃強度の評価はしていない。

【0140】比較例2

流速分布調整部（13）を除いた以外は実施例3に従い、発泡押出成形を行った。 100°C に設定したダイス（4）内の剪断速度調整部（12）にて高剪断をかけ、発泡させた。剪断速度調整部出口での剪断速度は、 $1.1 \times 10^2\text{ sec}^{-1}$ で、剪断速度調整部（12）入口での溶解樹脂組成物の圧力は 160 kg/cm^2 であった。続いて冷却装置（5）を通してシート状に押し出した。この時吐出速度は $0.8 \sim 2.4\text{ cm/sec}$ で、短期的に吐出ムラが生じた。吐出量は 20 kg/h であった。得られたポリスチレン樹脂発泡シート（10）の発泡倍率は約3倍（密度が 0.33 g/cm^3 ）であった。

【0141】発泡体の評価の結果を表1に示す。吐出ムラにより、発泡シート（10）の厚みは $2 \sim 5\text{ mm}$ 、幅は $680 \sim 710\text{ mm}$ で不均一であった。外観についても白色で光沢はあるが、吐出ムラに起因する皺が発生し、表面状態の悪い発泡シート（10）であった。得られたシートの厚みが不均一のため、アイゾット衝撃強度の評価はしていない。

【0142】比較例3

流速分布調整部（13）のサイズが厚み 3.5 mm 、幅 750 mm で、断面積Bが 2625 mm^2 である以外は、実施例1に従い発泡押出成形を行った。この時の断面積比（ B/A ）は、2.2であった。 110°C に設定したダイス（4）内の剪断速度調整部（12）にて高剪断をかけ、発泡させた。剪断速度調整部出口での剪断速度は、 $1.4 \times 10^3\text{ sec}^{-1}$ で、剪断速度調整部（12）入口での溶解樹脂組成物の圧力は 200 kg/cm^2

2、剪断速度調整部(12)出口での熔融樹脂組成物の圧力は 40 kg/cm^2 であった。次に流速分布調整部(13)を通過することにより、剪断速度を低下させた後、冷却装置(5)を通してシート状に押し出した。この時吐出速度は $0.8\sim 2.5\text{ cm/sec}$ で、短期的に吐出ムラが生じた。吐出量は 20 kg/h であった。得られたポリスチレン樹脂発泡シート(10)の発泡倍率は約6倍(密度が 0.17 g/cm^3)であった。

【0143】発泡体の評価の結果を表1に示す。吐出ムラにより、発泡シート(10)の厚みは $2\sim 4\text{ mm}$ 、幅は $790\sim 810\text{ mm}$ で不均一であった。外観についても白色で光沢はあるが、吐出ムラに起因する皺が発生し、表面状態の悪い発泡シート(10)であった。得られたシートの厚みが不均一のため、アイゾット衝撃強度の評価はしていない。

【0144】比較例4

流速分布調整部(13)のサイズが厚み 0.8 mm 、幅 620 mm で、断面積Bが 500 mm^2 である以外は、実施例3に従い発泡押出成形を行った。この時の断面積比(B/A)は、1.8であった。 100°C に設定したダイス(4)内の剪断速度調整部(12)にて高剪断をかけ、発泡させた。剪断速度調整部出口での剪断速度は、 $1.4\times 10^3\text{ sec}^{-1}$ で、剪断速度調整部(12)入口での熔融樹脂組成物の圧力は 300 kg/cm^2 、剪断速度調整部(12)出口での熔融樹脂組成物の圧力は 140 kg/cm^2 であった。次に流速分布調整部(13)を通過することにより、剪断速度を低下させた後、冷却装置(5)を通してシート状に押し出した。この時吐出速度は $0.8\sim 4.0\text{ cm/sec}$ で、短期的に吐出ムラが生じた。吐出量は 20 kg/h であった。得られたポリスチレン樹脂発泡シート(10)の発泡倍率は約3倍(密度が 0.33 g/cm^3)であった。

【0145】発泡体の評価の結果を表1に示す。吐出ムラにより、発泡シート(10)の厚みは $1\sim 3\text{ mm}$ 、幅は $690\sim 700\text{ mm}$ で不均一であった。外観についても白色で光沢はあるが、吐出ムラに起因する皺が発生し、さらにメルトフラクチャーに起因するシャークスキンが生じて表面状態の悪い発泡シート(10)であった。得られたシートの厚みが不均一のため、アイゾット衝撃強度の評価はしていない。

【0146】比較例5

剪断速度調整部(12)部のないダイスを使用した以外は、実施例1に従い発泡体を得た。発泡体の評価の結果を表1に示す。吐出は安定し表面外観も良好であったが、セルは不均一で大きく、また強度も低下していた。

【0147】実施例5～9

ポリスチレン樹脂にタルクおよび/またはステアリン酸亜鉛を添加し、または同時に二酸化炭素の割合を変更した以外は実施例1に従い、厚さ 4 mm のポリスチレン樹

脂発泡シート(10)を得た。発泡体の評価の結果を表2に示す。アイゾット衝撃強度が向上し、表面外観良好、微細な平均セル径で均一な平均セル密度のセルを有する発泡体を安定的に製造できた。

【0148】実施例10

実施例1において、剪断速度調整部(12)を一層がそれぞれ厚み 0.2 mm 、幅 600 mm 、長さ 3 mm の5層の平行溝としたこと以外は実施例1に従い、厚さ 4 mm のポリスチレン樹脂発泡シート(10)を得た。発泡体の評価の結果を表2に示す。アイゾット衝撃強度が向上し、表面外観良好、微細な平均セル径で均一な平均セル密度のセルを有する発泡体を安定的に製造できた。

【0149】実施例11

タルク、ステアリン酸亜鉛を添加した以外は実施例10に従い発泡体を得た。発泡体の評価の結果を表2に示す。アイゾット衝撃強度が向上し、表面外観良好、微細な平均セル径で均一な平均セル密度のセルを有する発泡体を安定的に製造できた。

【0150】比較例6～7

実施例1において、ポリスチレン樹脂、ステアリン酸亜鉛および二酸化炭素の割合を表2に示した割合とした以外は、実施例1に従い発泡体を得た。

【0151】発泡体の評価の結果を表2に示す。微細な平均セル径なセルではなく、セル数が少ない等の点で好ましくなく、本発明で意図する発泡体は製造不可能であった。

【0152】実施例12

実施例1において、 200°C 、 5 kg におけるメルトフローインデックスが $2.6\text{ g}/10\text{ 分}$ であるポリスチレン樹脂(三井東圧化学(株)製、トーボレックス555-57)のペレット100重量部にモンタン酸パーフルオロプロピルエステル1重量部をドライブレンドした以外は実施例1に従い発泡体を得た。

【0153】このとき吐出量は、 30 kg/h に設定していたが、コルゲーションあるいはメルトフラクチャー等による表面外観の不良が生じることはなく、連続的に良外観製品を製造することが可能であった。発泡体の評価の結果を表3に示す。アイゾット衝撃強度が向上し、表面外観良好、微細な平均セル径で均一な平均セル密度のセルを有する発泡体を安定的に製造できた。

【0154】実施例13～17

実施例12において、ポリスチレン樹脂、モンタン酸パーフルオロプロピルエステルおよび二酸化炭素の割合を表3に示した割合とした以外は、実施例12に従い発泡体を得た。発泡体の評価の結果を表3に示す。アイゾット衝撃強度が向上し、表面外観良好、微細な平均セル径で均一な平均セル密度のセルを有する発泡体を安定的に製造できた。

【0155】実施例18

実施例12において、ポリスチレン樹脂をメルトフロー

インデックスが10g/10分であるポリスチレン樹脂（三井東圧化学（株）製、トーボレックス525-51）とした以外は、実施例12に従い発泡体を得た。発泡体の評価の結果を表3に示す。アイゾット衝撃強度が向上し、表面外観良好、微細な平均セル径で均一な平均セル密度のセルを有する発泡体を安定的に製造できた。

【0156】実施例19

実施例12において、ポリスチレン樹脂をメルトフローインデックスが1.8g/10分であるポリスチレン樹脂（三井東圧化学（株）製、トーボレックス575-57）とした以外は、実施例12に従い発泡体を得た。

【0157】発泡体の評価の結果を表3に示す。アイゾット衝撃強度が向上し、表面外観良好、微細な平均セル径で均一な平均セル密度のセルを有する発泡体を安定的に製造できた。

【0158】比較例8～9

実施例12において、二酸化炭素の割合を表3に示した割合とした以外は、実施例12に従い発泡体を得た。発泡体の評価の結果を表3に示す。表面外観不良、微細な平均セル径ではなく、セル数が少ない等の点で好ましくなく、本発明で意図する発泡体は製造できなかった。

【0159】実施例20

実施例1において、メルトフローインデックスが2.6g/10分であるポリスチレン樹脂（三井東圧化学（株）製、トーボレックス555-57）のペレット100重量部にポリジメチルシロキサン1重量部をドライブレンドした以外は実施例1に従い発泡体を得た。

【0160】このとき吐出量は、30kg/hに設定していたが、コルゲーションあるいはメルトフラクチャー等による表面外観の不良が生じることはなく、連続的に良外観製品を製造できた。

【0161】発泡体の評価の結果を表4に示す。アイゾット衝撃強度が向上し、表面外観良好、微細な平均セル径で均一な平均セル密度のセルを有する発泡体を安定的に製造できた。

【0162】実施例21～25

実施例20において、ポリスチレン樹脂、ポリジメチル

シロキサン、タルクおよび二酸化炭素等の原料の割合を表4に示した割合とした以外は、実施例20に従い発泡体を得た。発泡体の評価の結果を表4に示す。アイゾット衝撃強度が向上し、表面外観良好、微細な平均セル径で均一な平均セル密度のセルを有する発泡体を安定的に製造できた。

【0163】実施例26

実施例20において、ポリスチレン樹脂をメルトフローインデックスが10g/10分であるポリスチレン樹脂（三井東圧化学（株）製、トーボレックス525-51）とした以外は、実施例20に従い発泡体を得た。

【0164】発泡体の評価の結果を表4に示す。アイゾット衝撃強度が向上し、表面外観良好、微細な平均セル径で均一な平均セル密度のセルを有する発泡体を安定的に製造できた。

【0165】実施例27

実施例20において、ポリスチレン樹脂をメルトフローインデックスが1.8g/10分であるポリスチレン樹脂（三井東圧化学（株）製、トーボレックス575-57）とした以外は、実施例20に従い発泡体を得た。発泡体の評価の結果を表4に示す。アイゾット衝撃強度が向上し、表面外観良好、微細な平均セル径で均一な平均セル密度のセルを有する発泡体を安定的に製造可能であった。

【0166】比較例9～10

実施例20において、二酸化炭素の割合を表4に示した割合とした以外は、実施例20に従い発泡体を得た。発泡体の評価の結果を表4に示す。表面外観不良、微細なセルではない、セル数が少ない等の点で好ましくなく、本発明で意図する発泡体は製造不可能であった。

【0167】

【発明の効果】 表面外観の優れた、発泡剤として二酸化炭素および／または窒素を用いた、高強度で微細な平均セル径と均一な平均セル密度のセルを有する熱可塑性樹脂発泡体の製造方法を提供することができる。

【0168】

【表1】

【表 1】 表 1

	実施例				比較例				
	1	2	3	4	1	2	3	4	5
ポリスチレン樹脂 (重量部) ABS樹脂 (重量部) 二酸化炭素 (重量部)	100 - 10	100 - 10	100 - 10	- 100 10	100 - 10	100 - 10	100 - 10	100 - 10	100 - 10
樹脂温度 (°C)	110 120 140	105 240 1250	100 420 1170	110 120 1440	110 120 -	100 420 -	110 120 2625	100 420 550	110 - 1440
剪断速度調整部面積A (mm ²)	12	5.25	2.8	12	-	-	22	1.1	-
剪断速度調整部面積B (mm ²)	0.2	0.4	0.7	0.2	0.2	0.7	0.2	0.7	-
B/A	600	600	600	600	600	600	600	600	-
剪断速度調整部長さ (mm)	3	3	3	3	3	3	3	3	-
剪断速度調整部長さ (sec ⁻¹)	1.4×10 ³	3.5×10 ²	1.1×10 ²	1.4×10 ³	1.4×10 ³	1.1×10 ²	1.4×10 ³	1.4×10 ³	-
剪断速度調整部入口圧力 (kg/cm ²)	260	260	260	280	160	160	200	300	40a)
剪断速度調整部出口圧力 (kg/cm ²)	100	100	100	100	0	0	40	140	0b)
流速分布調整部厚み (mm)	2.0	1.8	1.8	2.0	-	-	3.5	0.8	2.0
流速分布調整部面積 (mm ²)	720	700	650	720	-	-	750	620	720
流速分布調整部長さ (mm)	10	10	10	10	-	-	10	10	10
吐出速度 (cm/sec)	1.0	1.0	1.0	1.0	0.7~3.5	0.8~2.4	0.8~2.5	0.8~4.0	1.0
吐出量 (kg/h)	20	20	20	20	20	20	20	20	20
発泡体の厚み (mm)	4.0	3.5	2.5	4.0	2~5	2~5	2~4	1~3	4.0
表面外観	○	○	○	○	x	x	x	x	○
平均セル径 (μm)	5	3	1	2	8	5	8	5	100~500
平均セル密度 (個/cm ³)	1.0×10 ¹⁰	6.0×10 ¹⁰	1.0×10 ¹²	2.0×10 ¹¹	3.0×10 ⁹	1.0×10 ¹⁰	3.0×10 ⁹	1.0×10 ¹⁰	1.0×10 ⁹
セルの均一性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	x
吐出安定性	◎	◎	◎	◎	x	x	x	x	◎
発泡倍率	6	5	3	6	6	3	6	3	6
71g/外断面積強度 (kg-cm/cm ²)	1.82	1.78	1.70	13.0	-	-	-	-	1.05
強度向上率 (%)	30	27	21	27	-	-	-	-	-25

(a) 流速分布調整部入口圧力

(b) 流速分布調整部出口圧力

	実施例							比較例
	5	6	7	8	9	10	11	
ポリスチレン樹脂 (重量部) 二酸化炭素 (重量部) ステアリン酸亜鉛 (重量部) タンク	100 10 0.5 2	100 10 0.5 0	100 10 0 2	100 3 0.5 2	100 25 0.5 2	100 10 0 0	100 10 0.5 2	100 40 1 0
樹脂温度 (°C) 剪断速度調整部面積A (mm ²) 剪断速度調整部面積B (mm ²) B/A 剪断速度調整部厚み (mm) 剪断速度調整部幅 (mm) 剪断速度調整部長さ (mm) 剪断速度 (sec ⁻¹) 剪断速度調整部入口圧力 (kg/cm ²) 剪断速度調整部出口圧力 (kg/cm ²) 流速分布調整部厚み (mm) 流速分布調整部幅 (mm) 流速分布調整部長さ (mm) 吐出速度 (cm/sec) 吐出量 (kg/h)	110 120 1440 12 0.2 600 3 1.4×10 ³ 260 100 2.0 720 10 1.0 20	110 120 1440 12 0.2 600 3 1.4×10 ³ 260 100 2.0 720 10 1.0 20	110 120 1440 12 0.2 600 3 1.4×10 ³ 260 100 2.0 720 10 1.0 20	110 120 1440 12 0.2 600 3 1.4×10 ³ 300 100 2.0 720 10 1.0 20	110 120 1440 12 0.2 600 3 1.4×10 ³ 230 100 2.0 720 10 1.0 20	110 120 1440 12 0.2×5 600 3 1.4×10 ³ 240 100 2.0 720 10 1.0 20	110 120 1440 12 0.2 600 3 1.4×10 ³ 200 140 2.0 720 10 1.0 20	
発泡体の厚み (mm) 表面外観 (μm) 平均セル径 (個/cm ²) セルの均一性 吐出安定性 発泡倍率 70°外衝撃強度 (kg-cm/cm ²) 強度向上率 (%)	4.0 ○ 8 1.0×10 ¹¹ ◎ 6 2.00	4.0 ○ 10 8.0×10 ¹⁰ ◎ 6 1.90	4.0 ○ 8 1.0×10 ¹¹ ◎ 6 1.92	4.0 ○ 30 2.0×10 ¹⁰ ◎ 4 1.68	4.0 ○ 6 2.0×10 ¹¹ ◎ 10 2.10	4.0 ○ 8 1.0×10 ¹¹ ◎ 6 1.90	2~2.5 ○ 100 3.0×10 ¹⁰ ◎ ◎ 1.2 - -	

【表3】 表3

	実施例										比較例	
	12	13	14	15	16	17	18	19	8	9	8	9
ポリスチレン樹脂 (重量部) 二酸化炭素 (重量部) モノアミン-7407 0.2 10 タルク (重量部)	100 10 1 0	100 10 1 2	100 3 1 0	100 25 1 0	100 10 0.5 0	100 10 5 0	100 10 1 0	100 10 1 0	100 0.05 1 0	100 40 1 0		
樹脂温度 (°C) 剪断速度調整部面積A (cm ²) 流速分布調整部面積B (cm ²) B/A	110 120 1440 12	110 120 1440 12	110 120 1440 12	110 120 1440 12	110 120 1440 12	110 120 1440 12	110 120 1440 12	110 120 1440 12	110 120 1440 12	110 120 1440 12		
剪断速度調整部厚み (mm) 剪断速度調整部幅 (mm) 剪断速度調整部長さ (mm) 剪断速度 (sec ⁻¹) 剪断速度調整部入口圧力 (kg/cm ²) 剪断速度調整部出口圧力 (kg/cm ²)	0.2 600 3 2.1×10 ³ 320	0.2 600 3 2.1×10 ³ 320	0.2 600 3 2.1×10 ³ 350	0.2 600 3 2.1×10 ³ 240	0.2 600 3 2.1×10 ³ 320	0.2 600 3 2.1×10 ³ 320	0.2 600 3 2.1×10 ³ 320	0.2 600 3 2.1×10 ³ 320	0.2 600 3 2.1×10 ³ 420	0.2 600 3 2.1×10 ³ 200		
流速分布調整部厚み (mm) 流速分布調整部幅 (mm) 流速分布調整部長さ (mm) 吐出速度 (cm/sec) 吐出量 (kg/h)	100 2.0 720 10 1.5 30	100 2.0 720 10 1.5 30	100 2.0 720 10 1.5 30	100 2.0 720 10 1.5 30	100 2.0 720 10 1.5 30	100 2.0 720 10 1.5 30	100 2.0 720 10 1.5 30	100 2.0 720 10 1.5 30	100 2.0 720 10 1.5 30	100 2.0 720 10 1.5 30		
発泡体の厚み (mm) 表面外観 (μm) 平均セル径 (個/cm ³) 平均セル密度セルの均一性 吐出安定性 発泡倍率 70℃時剪断速度強度向上率 (%)	4.0 10 4.0×10 ¹⁰ 6 2.00 43	4.0 8 7.0×10 ¹⁰ 6 2.10 50	4.0 20 1.0×10 ¹⁰ 4 1.70 21	4.0 6 3.0×10 ¹¹ 10 2.05 46	4.0 10 6.0×10 ¹¹ 6 2.00 43	4.0 12 1.0×10 ¹⁰ 6 1.96 40	4.0 13 6.0×10 ¹⁰ 6 1.75 42	4.0 9 7.0×10 ¹⁰ 6 2.16 48	2~2.5 100 3.0×10 ³ 1.2 -	5~10 10 9.0×10 ¹¹ 25 -		

【0171】

【表4】

表4

	実施例								比較例	
	20	21	22	23	24	25	26	27	10	11
ポリスチレン樹脂 （重量部）	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
二酸化炭素 （重量部）	10	10	3	25	10	10	10	10	0.05	40
ポリブチルアクリレート （重量部）	1	1	1	1	0.5	5	1	1	1	1
タルク （重量部）	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0
樹脂硬度 （ $^{\circ}\text{C}$ ）	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110
剪断速度調整部面積A（ mm^2 ）	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
流速分布調整部面積B（ mm^2 ）	1440	1440	1440	1440	1440	1440	1440	1440	1440	1440
剪断速度調整部厚み B/A	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
剪断速度調整部幅	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
剪断速度調整部長さ	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600
剪断速度調整部入口圧力 （ kg/cm^2 ）	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
剪断速度調整部出口圧力 （ kg/cm^2 ）	2.1 $\times 10^3$	2.1 $\times 10^3$	2.1 $\times 10^3$	2.1 $\times 10^3$	2.1 $\times 10^3$	2.1 $\times 10^3$	2.1 $\times 10^3$	2.1 $\times 10^3$	2.1 $\times 10^3$	2.1 $\times 10^3$
流速分布調整部厚み （ mm ）	320	320	360	240	320	320	320	320	420	200
流速分布調整部幅 （ mm ）	100	100	100	100	100	100	100	100	140	50
流速分布調整部長さ （ mm ）	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
流速分布調整部長さ （ cm/sec ）	720	720	720	720	720	720	720	720	720	720
吐出速度 （ kg/h ）	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
吐出量 （ kg/h ）	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
発泡体の厚み （ mm ）	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	2~2.5	5~10
表面外観 （ μm ）	12	11	18	7	10	12	12	5	100	10
平均セル径 （ μm ）	4.0 $\times 10^{10}$	6.0 $\times 10^{10}$	1.0 $\times 10^{10}$	1.0 $\times 10^{11}$	6.0 $\times 10^{11}$	1.0 $\times 10^{11}$	5.0 $\times 10^{10}$	7.0 $\times 10^{10}$	2.0 $\times 10^3$	8.0 $\times 10^{10}$
セルの均一性 （ kg/cm^2 ）	6	6	4	10	6	6	6	6	1.2	25
吐出安定性 （ kg/cm^2 ）	2.00	2.10	1.70	2.05	2.00	1.96	1.73	2.13	-	-
7/25 ϕ 電圧強度 （ kg/cm^2 ）	43	50	21	46	43	40	41	46	-	-

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の熱可塑性樹脂発泡体の製造方法の一例を示す概略構成図である。

【図2】本発明の熱可塑性樹脂発泡体の製造方法に使用される、樹脂流路に剪断速度調整部（12）および流速分布調整部（13）を有するダイス（4）の一例を示す概略構成図である。

【図3】本発明の熱可塑性樹脂発泡体の製造方法に使用

される、樹脂流路に剪断速度調整部（12）および流速分布調整部（13）を有するダイス（4）の一例を示す概略構成図である。

【図4】比較例1および2で使用される樹脂流路に流速分布調整部（13）のないダイスの一例を示す概略構成図である。

【図5】比較例5で使用される樹脂流路に剪断速度調整部（12）のないダイスの一例を示す概略構成図であ

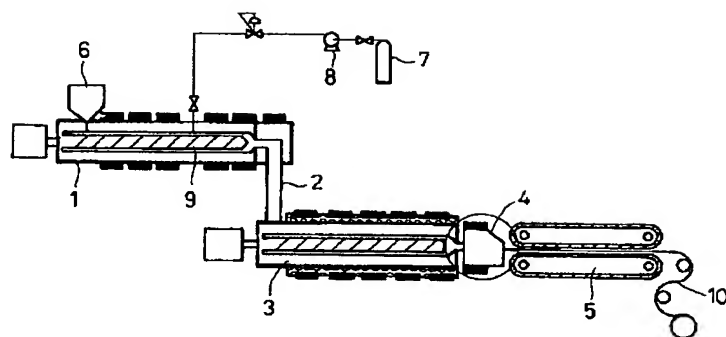
る。

【符号の説明】

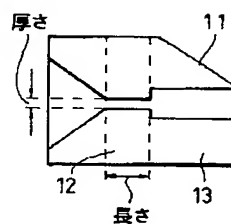
- (1) 第1押出機
- (2) 連結部
- (3) 第2押出機
- (4) ダイス
- (5) 冷却装置
- (6) ホッパー

- (7) ガスポンペ
- (8) プランジャーポンプ
- (9) スクリュー
- (10) 発泡シート
- (11) ダイス
- (12) 剪断速度調整部
- (13) 流速分布調整部

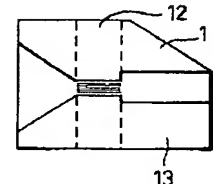
【図1】



【図2】

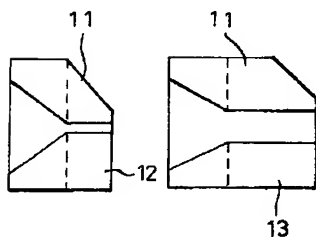


【図3】



【図4】

【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C08K 5:09

C08L 101:00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 井上 晴夫
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72) 発明者 末田 公宜
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72) 発明者 江里口 真男
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72) 発明者 雨宮 英夫
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

THIS PAGE BLANK (USPTO)